

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-352720

(43) 公開日 平成11年(1999)12月24日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 G 9/087
9/08

G 0 3 G 9/08 3 2 5
3 3 1
3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平10-155094

(22) 出願日 平成10年(1998)6月4日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 松永 聡

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 遠藤 巖一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 道上 正

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【課題】 ワックスが結着樹脂中に均一に分散されており、粉碎性が良好で、定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性及び多数枚耐久性等に優れたトナーを提供することにある。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナーにおいて、該結着樹脂が、

成分(i)：ビニル系共重合体を形成するための芳香族ビニルモノマー、(メタ)アクリル酸エステルモノマー、カルボキシ基を有するビニル系モノマー

成分(ii)：ポリエステル樹脂を形成するための酸成分及びアルコール成分

成分(iii)：ワックス

を少なくとも含有する混合物を使用し、

①該混合物中の成分(i)のモノマーを重合してビニル系共重合体(A)を生成し、②次いで、ワックス及び該ビニル系共重合体成分の存在下で成分(ii)の酸成分及びアルコール成分を重縮合してポリエステル成分

(B)を生成することにより調製された樹脂成分であり、かつ、ビニル系共重合体とポリエステル樹脂との反

応生成物(C)を含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナーにおいて、
該結着樹脂が、

成分(i)：ビニル系共重合体を形成するための芳香族ビニルモノマー、(メタ)アクリル酸エステルモノマー、カルボキシル基を有するビニル系モノマー

成分(ii)：ポリエステル樹脂を形成するための酸成分及びアルコール成分

成分(iii)：ワックス

を少なくとも含有する混合物を使用し、

①該混合物中の成分(i)のモノマーを重合してビニル系共重合体(A)を生成し、②次いで、ワックス及び該ビニル系共重合体成分の存在下で成分(ii)の酸成分及びアルコール成分を重縮合してポリエステル成分

(B)を生成することにより調製された樹脂成分であり、かつ、ビニル系共重合体とポリエステル樹脂との反応生成物(C)を含有することを特徴とするトナー。

【請求項2】 結着樹脂に含有されるビニル系共重合体(A)、ポリエステル樹脂(B)及びビニル系共重合体とポリエステル樹脂との反応生成物(C)の含有量が、重量比で

A：B：C＝(50乃至300)：(100乃至500)：(3乃至50)

であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 比A：B：Cが、(80乃至250)：(150乃至400)：(5乃至40)であることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 比A：B：Cが、(120乃至200)：(200乃至350)：(10乃至30)であることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項5】 ワックスが示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に温度60乃至150℃の領域に吸熱ピーク温度を有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】 トナーに含有されるワックスが示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に温度70乃至140℃の領域に吸熱ピーク温度を複数有し、かつ、該ワックスが相異なる吸熱ピーク温度を有する2種以上のワックスからなり、吸熱ピーク温度をワックスの融点とするときに主要な吸熱ピーク温度に関して、下記式(1)の関係が成立することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【数1】

$$70 \leq \frac{L_v \times L_v + H_v \times H_v}{L_v + H_v} \leq 130 \quad (1)$$

(式中、L_v、H_vは各々低融点ワックス、高融点ワックスの結着樹脂に対する添加量を表し、L_u、H_uは各々低融点ワックス、高融点ワックスの融点を表す。)

【請求項7】 比(L_u×L_v+H_u×H_v)／(L_v+H

v)が、75乃至125であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】 比(L_u×L_v+H_u×H_v)／(L_v+H_v)が、80乃至120であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】 ワックスが長鎖アルキル基からなる炭化水素系ワックスであることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】 ワックスが分岐の少ない長鎖アルキル基からなる炭化水素化合物を主鎖または側鎖として有するワックスであることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法、トナージェット方式記録法などを利用した記録方法に用いられるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報に記載されている如く多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷像を形成し、次いで該静電荷像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気により定着し、トナー画像を得るものである。

【0003】上述の最終工程であるトナー像を紙の如きシートに定着する工程に関して種々の方法や装置が開発されているが、現在最も一般的な方法は熱ローラー又は耐熱フィルムを介した固定発熱ヒータによる圧着加熱方式である。

【0004】加熱ローラーによる圧着加熱方式は、トナーに対し離型性を有する熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら被定着シートを通過せしめることによりトナー像の定着を行なうものである。この方法は熱ローラーの表面と被定着シート上のトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができる。

【0005】加熱ローラー表面とトナー像とが熔融状態、加圧下で接触する為に、トナー像の一部が定着ローラー表面に付着し転移し、次の被定着シートにこれが再転移し、被定着シートを汚す、オフセット現象が定着速度、定着温度の影響を大きく受ける。一般に定着速度が遅い場合は、加熱ローラーの表面温度は比較的低く設定され、定着速度が速い場合は、加熱ローラーの表面温度は比較的高く設定される。これは、トナーを定着させる為に加熱ローラーからトナーに与える熱量を、定着速度によらずほぼ一定にするためである。

【0006】被定着シート上のトナーは、何層かのトナー層を形成している為、特に定着速度が速く、加熱ローラーの表面温度が高い系においては、加熱ローラーに接触するトナー層と、被定着シートに接触している最下層のトナー層との温度差が、大となる為に、加熱ローラーの表面温度が高い場合には、最上層のトナーがオフセット現象を起こしやすく、加熱ローラーの表面温度が低い場合は、最下層のトナーは十分に溶けない為に、被定着シートにトナーが定着せず低温オフセットという現象が起きやすい。

【0007】この問題を解決する方法として、定着速度が速い場合には、定着時の圧力を上げ、被定着シートへトナーをアンカーリングさせる方法が、通常行われている。この方法だと、加熱ローラー温度をある程度下げることができ、最上トナー層の高温オフセット現象を防ぐことは可能となる。しかし、トナーにかかるせん断力が非常に大となる為に、被定着シートが定着ローラーに巻きつき、巻きつきオフセットが発生したり、定着ローラーから被定着シートを分離するための分離爪の分離あとが定着画像に出現しやすい。さらには、圧力が高いがゆ

えに、定着時にライン画像が押しつぶされたり、トナーが飛び散ったりして定着画像の画質劣化を生じ易い。

【0008】従来、トナー用樹脂としてはポリエステル樹脂及びスチレン系樹脂などのビニル系共重合体が主に使用されている。ポリエステル樹脂は低温定着性に優れた性能を有しているが、その反面高温でのオフセット現象が発生しやすいという欠点を有すると言われ、この欠点を補うためにポリエステル樹脂の分子量を上げて粘弾性特性を改良する試みが行なわれてきたが、トナー製造時の粉碎性を悪化させる傾向があり、トナーの微粒子化

に適用するには改善が求められていた。

【0009】またスチレン系樹脂などのビニル系共重合体は、トナー製造時の粉碎性に優れ、高分子量化が容易なため耐高温オフセット性には優れているが、低温定着性を向上させるために低分子量化したり、ガラス転移温度を下げたりと耐ブロッキング性や現像性が悪化してしまうという問題点があった。

【0010】これら2種類の樹脂の長所を有効に生かし、欠点を補うためにこれらの樹脂を混合して使用する方法もいくつか検討されている。

【0011】例えば、特開昭54-114245号公報では、ポリエステル樹脂とビニル系共重合体を混合した樹脂を含有するトナーが開示されている。

【0012】特開昭56-116043号公報、特開昭58-159546号公報では、ポリエステル樹脂の存在下で単体を重合して得られる重合体を含有することを特徴とするトナーが開示されている。

【0013】また、特開昭58-102246号公報、特開平1-156759号公報では、不飽和ポリエステル存在下でビニル系共重合体を重合して得られる重合体

を含有することを特徴とするトナーが開示されている。

【0014】しかしながら、ポリエステル樹脂とビニル系共重合体とは化学的な構造が大きく異なるために相溶性が悪く、低温定着性、耐高温オフセット性、耐ブロッキング性をすべて満足するものとするのは難しい。

【0015】また、トナー製造時に添加される種々の添加剤、特にワックスの均一分散が困難でありトナーの定着性能ばかりでなく、現像性にも問題が生じやすく、特に近年、微粒子化が進んでいるトナーにおいてはこの問題が顕著となる。

【0016】特開平2-881号公報では、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂及び両者をエステル化して得たブロック重合体を含有する相分離した海島構造を有するトナー用結着樹脂が開示されている。

【0017】上述の結着樹脂では、ブロック重合体を含有することでポリエステル樹脂とスチレン系樹脂の相分離状態が安定するとしているが、ブロック重合体の存在を直接確認したわけではない。また、結着樹脂製造時あるいはトナー製造時にワックスを添加するが、相分離した結着樹脂のためにワックス近傍の性質が大きく異なり、ワックスの分散粒度、粒度分布ともに制御することは困難である。この様な結着樹脂をトナーに用いた場合には定着性ばかりでなく、現像性においても未だ改良すべき課題を残している。

【0018】特開平7-98518号公報では、各々独立した反応経路を有する2つの重合系の原料モノマー、これらのいずれとも反応し得る化合物及び3個以上のカルボン酸を予め混合して一つの反応容器中で並行して重合することにより製造される結着樹脂が開示されている。

【0019】しかし上述の結着樹脂では、トナーのオフセット防止剤となるワックスを添加することは考慮されていない。また、2つの重合系の原料モノマーいずれとも反応し得る化合物が実際に反応している確証がなく、1種の重合体の製造にのみ重合体に分岐または架橋構造を与えると推定される化合物が使用されるために、両者の分子量分布に大きな差が生じる。従って、2種の重合体の組成が不均一になりやすく、トナーの製造工程でワックスを添加してもその分散粒度・分布を制御することは困難であり、更に粉碎工程では不均一な組成により粉碎粒度がブロードになりやすく、未だ改良すべき課題を残している。

【0020】特開平7-28725号公報では、ポリエステルとビニル系樹脂のブレンド物からなり、特定の分子量分布を有する結着樹脂を用い、融点が110～170℃のワックスが2μm以下で分散されたトナーが開示されている。

【0021】しかし上述のトナーでは、結着樹脂がポリエステルとビニル系樹脂の単純なブレンド物であることから、ワックスの分散状態がワックスの存在する周囲の

樹脂の組成比に影響され易く、均一な粒度に分散することは困難であり、未だ改良すべき課題を残している。

【0022】複写機、プリンターともに画像の解像度及び鮮鋭度の向上を求められており、これにはトナーの小粒径化が有効であるが、ハーフトーン部の定着性が悪化する傾向にある。これは、本発明者の検討によれば、ハーフトーン部分のトナーの載り量が少ないことによるものであり、熱ロール定着器を使用する高速機及び耐熱フィルムを介した固定発熱ヒータによる圧着加熱方式を使用する中～低速機において顕著である。

【0023】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の如き問題点を解決したトナーを提供するものである。

【0024】即ち、本発明の目的は、ワックスが結着樹脂中に均一に分散されたトナーを提供するものである。

【0025】本発明の目的は、トナーに含有されるワックスが融点及び相溶性の異なる複数のポリエチレンワックス、炭化水素系ワックスであっても、結着樹脂中に均一に分散されたトナーを提供するものである。

【0026】本発明の目的は、粉碎性が良好であり、粉碎粒度がシャープなトナー用結着樹脂を提供するものである。

【0027】本発明の他の目的は、着色剤（特に磁性体）の含有量が増大した小粒径化したトナーの結着樹脂に使用した場合でも、良好なハーフトーン部の定着性を示すトナーを提供するものである。

【0028】本発明の他の目的は、熱ロール定着器を使用する高速機及び耐熱フィルムを介した固定発熱ヒータによる圧着加熱方式を使用する中～低速機であっても良好な低温定着性を示し、かつ高温までオフセットが生じることのない広い定着温度領域を示すトナーを提供するものである。

【0029】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナーにおいて、該結着樹脂が、

成分(i)：ビニル系共重合体を形成するための芳香族ビニルモノマー、(メタ)アクリル酸エステルモノマー、カルボキシ基を有するビニル系モノマー

成分(ii)：ポリエステル樹脂を形成するための酸成分及びアルコール成分

成分(iii)：ワックス

を少なくとも含有する混合物を使用し、

①該混合物中の成分(i)のモノマーを重合してビニル系共重合体(A)を生成し、②次いで、ワックス及び該ビニル系共重合体成分の存在下で成分(ii)の酸成分及びアルコール成分を重縮合してポリエステル成分

(B)を生成することにより調製された樹脂成分であり、かつ、ビニル系共重合体とポリエステル樹脂との反応生成物(C)を含有することを特徴とするトナーに関

する。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明者の検討によれば、着色剤（特に磁性体）の含有量が増大した小粒径化したトナーで、定着器の加熱方式によらずハーフトーン画像でも良好な低温定着性を示し、オフセット発生温度が高く、オフセットしないトナーを得るためには、トナーの結着樹脂に含有されるワックスが微小な粒度に分散されるだけでなく、適当な粒度分布を有することが重要である。

10 【0031】本発明者の検討によれば、ワックスはビニル系共重合体に対しては比較的容易に良好な分散粒度及び粒度分布を達成することが可能であるが、ポリエステル樹脂に対しては良好な分散状態を達成することは困難である。

【0032】従来から知られているポリエステル樹脂とビニル系共重合体のブレンド物またはブレンド物と推定される樹脂組成物を結着樹脂とするトナーにおいては、ワックスは添加しないか、または特定の融点を有するワックスあるいは特定の酸化を有する主に天然物を原料とするワックスを添加するものである。

20 【0033】これらのワックスを用いた場合は、ある程度微小な粒度に分散することは可能である。しかし、結着樹脂の主成分であるビニル系共重合体とポリエステル樹脂が均一に混合されているわけではないので、ワックス近傍における結着樹脂組成が必ずしも均一とはいえず、分散しているワックスの粒度分布がブロードとなりやすかった。従って、トナーの定着性に関してはある程度改善されるものの、トナーの定着性ばかりでなく、現像性にも多大な影響を及ぼす可能性のあるワックスの分散粒度と粒度分布を評価するという観点からの評価ではなかった。

30 【0034】本発明者の検討によれば、結着樹脂がビニル系共重合体とポリエステル樹脂を主成分として含有するトナーにおいて、ワックスの分散粒度ばかりでなく、粒度分布まで制御するためには、従来から知られているトナーの混練工程でワックスを添加する方法では不十分であり、また結着樹脂の製造工程でワックスを添加するだけでは結着樹脂の主成分であるビニル系共重合体とポリエステル樹脂が均一に混合されているわけではないので、上述した理由によりワックスの分散は必ずしも充分とはいえない。

40 【0035】ワックスの分散状態をより改善するためには、結着樹脂の製造工程でワックスを添加するだけでなく、結着樹脂に特定の化学構造を有するビニル系共重合体とポリエステル樹脂の反応生成物が一定量含有されることが重要である。ビニル系共重合体とポリエステル樹脂の反応生成物が含有されることにより、ビニル系共重合体とポリエステル樹脂の混合が促進される理由は明確ではないが、両者の界面に集中的に配置されるためと推察される。

【0036】本発明のトナーにおいて、ビニル系共重合体とポリエステル樹脂の反応生成物は結着樹脂の製造工程で副生成物として生成する可能性もあるが、結着樹脂に対する含有量を制御するためには、カルボキシル基を有するビニル系モノマーとポリエステル樹脂のアルコール成分として使用されるアルコールとのエステル化反応により得られるモノマーを使用するほうが好ましい。

【0037】本発明のビニル系共重合体を形成するための芳香族ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、
o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチル
スチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレ
ン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレ
ン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシル
スチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニル
スチレン、p-n-デシルスチレン、p-メトキシスチ
レン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン
等が挙げられる。

【0038】本発明のビニル系共重合体を形成するためのカルボキシル基を有するビニル系モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸、フマル酸モノエステル等が挙げられる。

【0039】本発明のトナーにおけるビニル系共重合体とポリエステル樹脂との反応生成物は、以下に示すビニル系モノマーのエステル化物を原料として製造される。

(a) アクリル酸エステル

10 (b) メタクリル酸エステル

(c) フマル酸モノエステルまたはジエステル

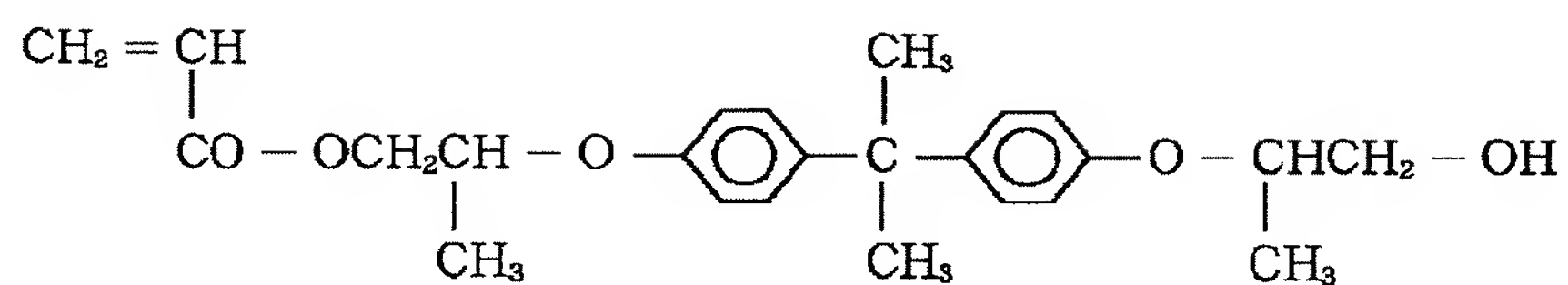
(d) マレイン酸モノエステルまたはジエステル

【0040】具体的なビニル系モノマー(a)～(d)のエステル化物を例示する。

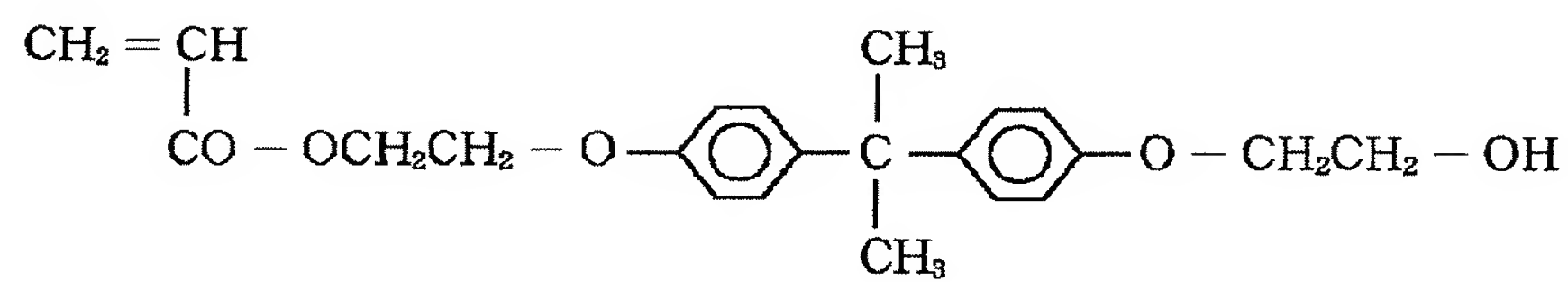
【0041】

【化1】

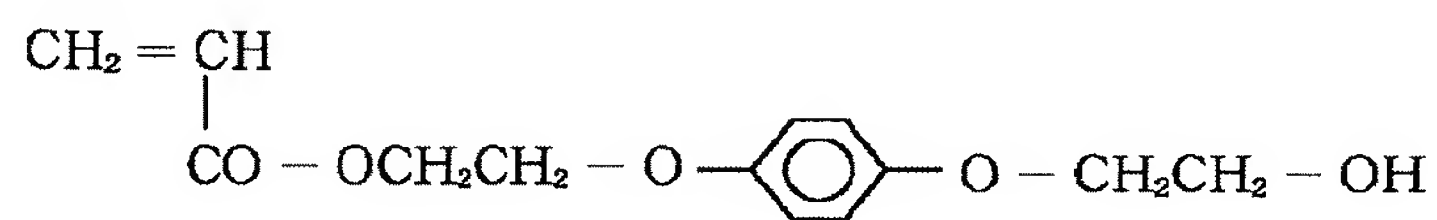
(a-1)



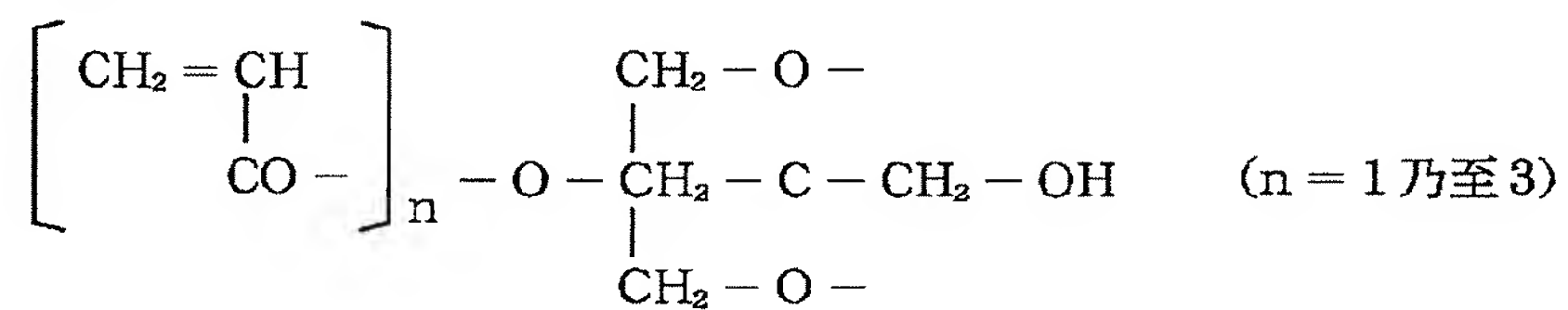
(a-2)



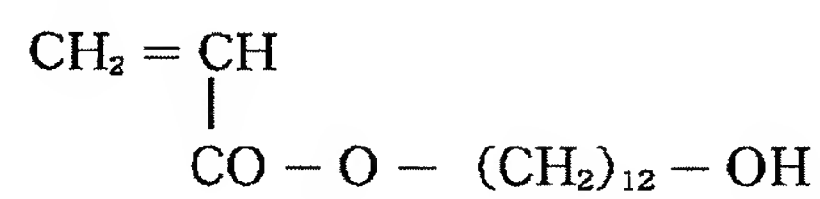
(a-3)



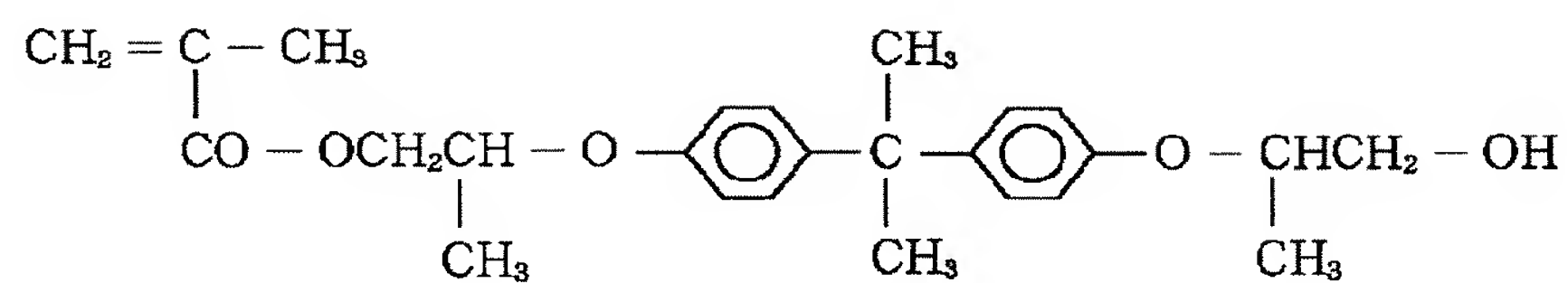
(a-4)



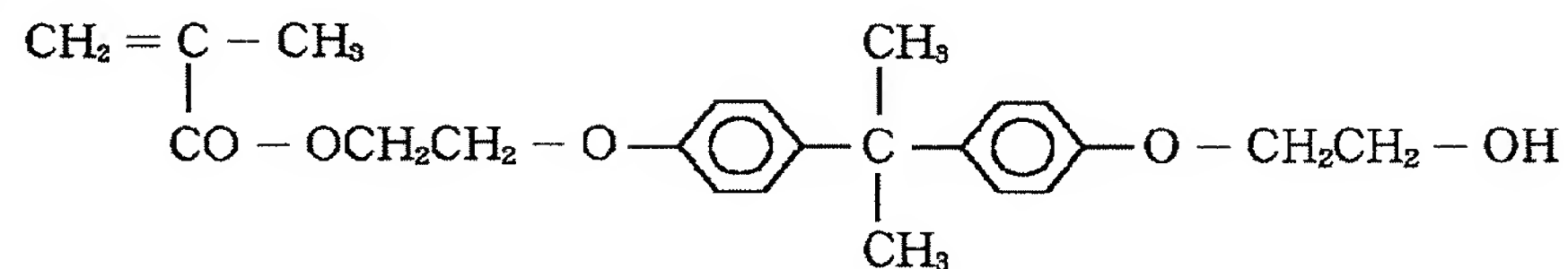
(a-5)



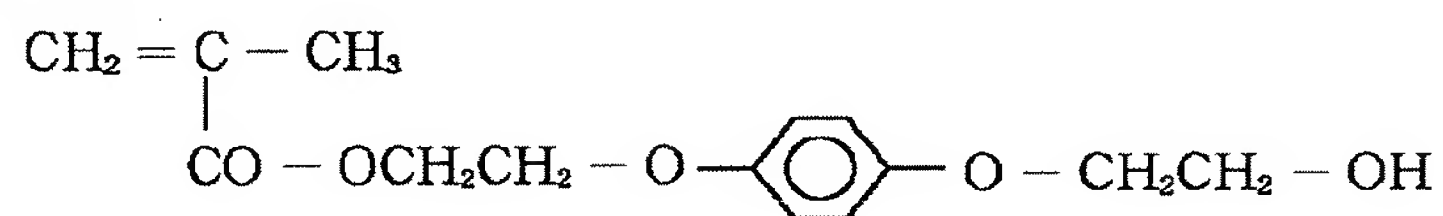
(b-1)



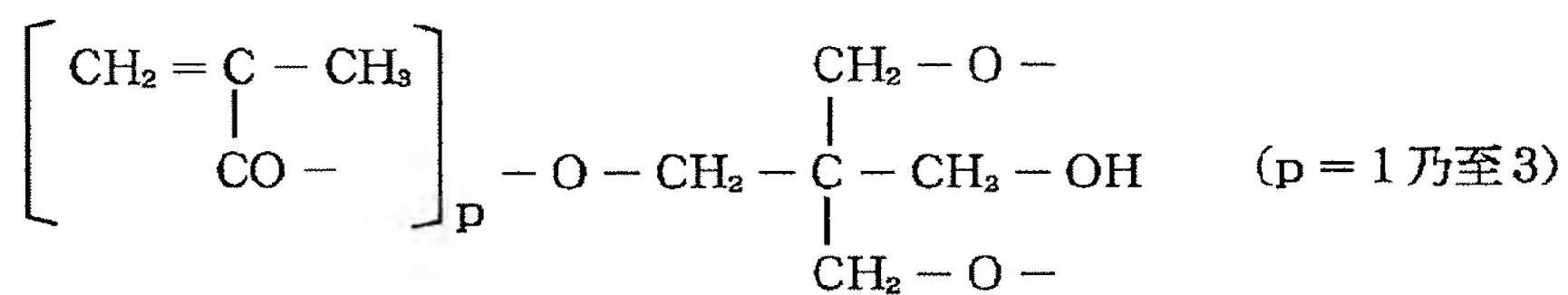
(b-2)



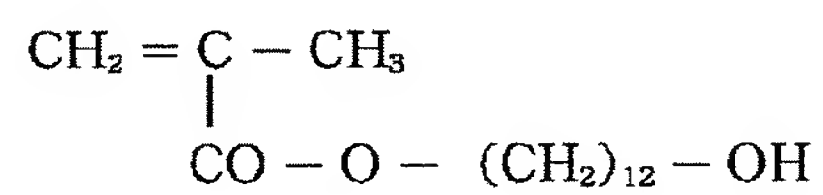
(b-3)



(b-4)

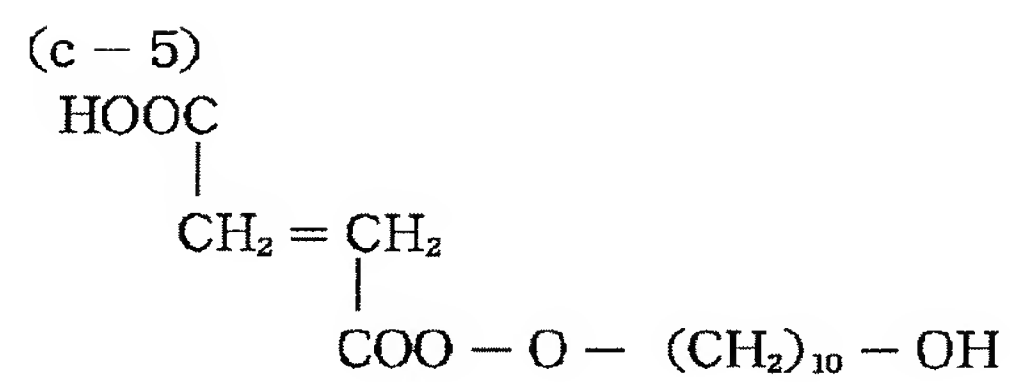
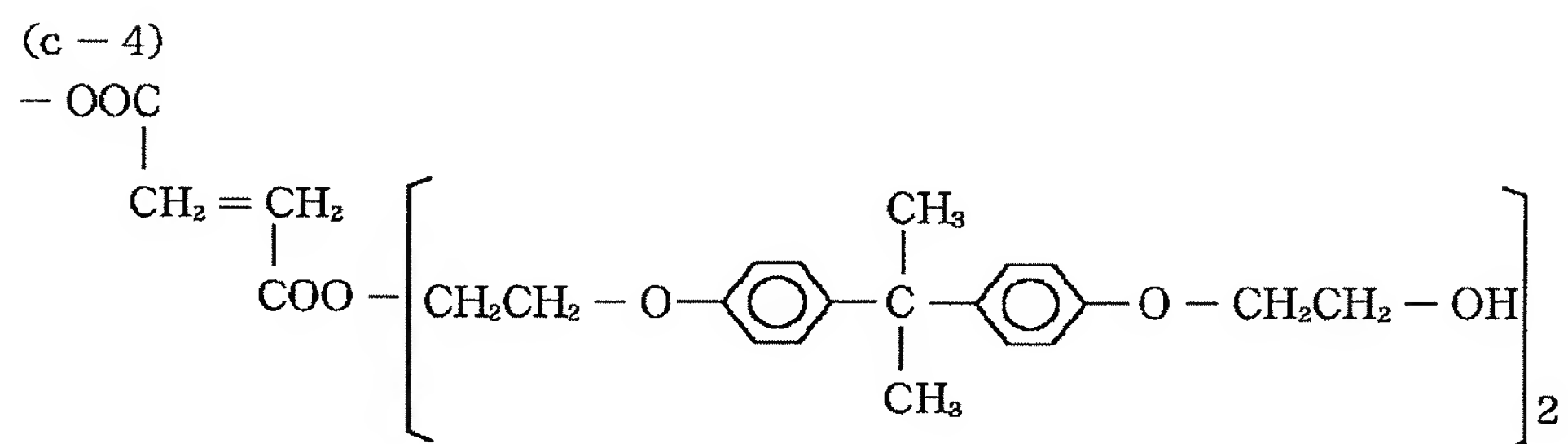
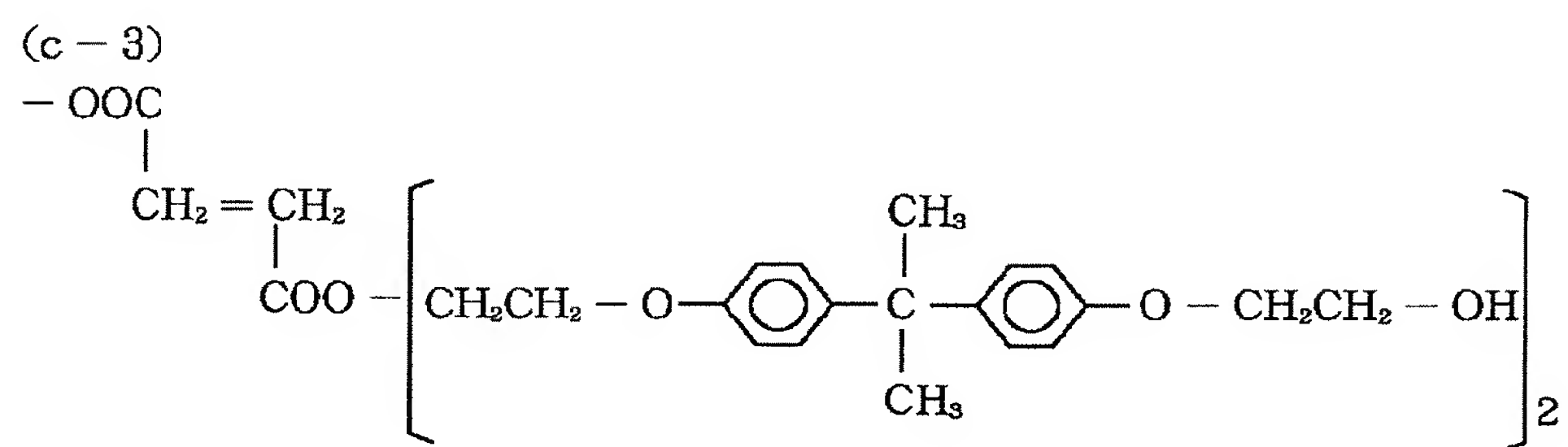
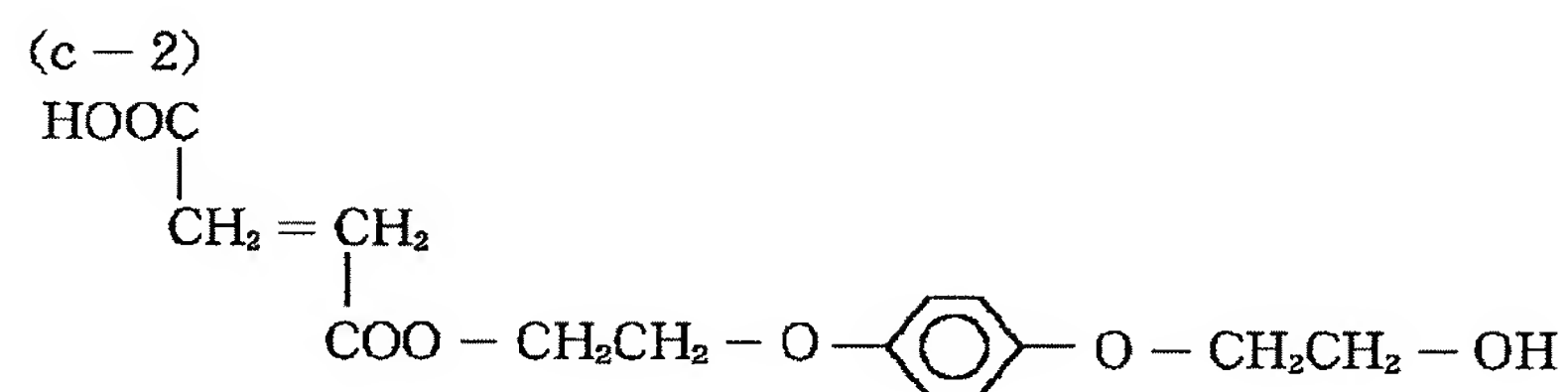
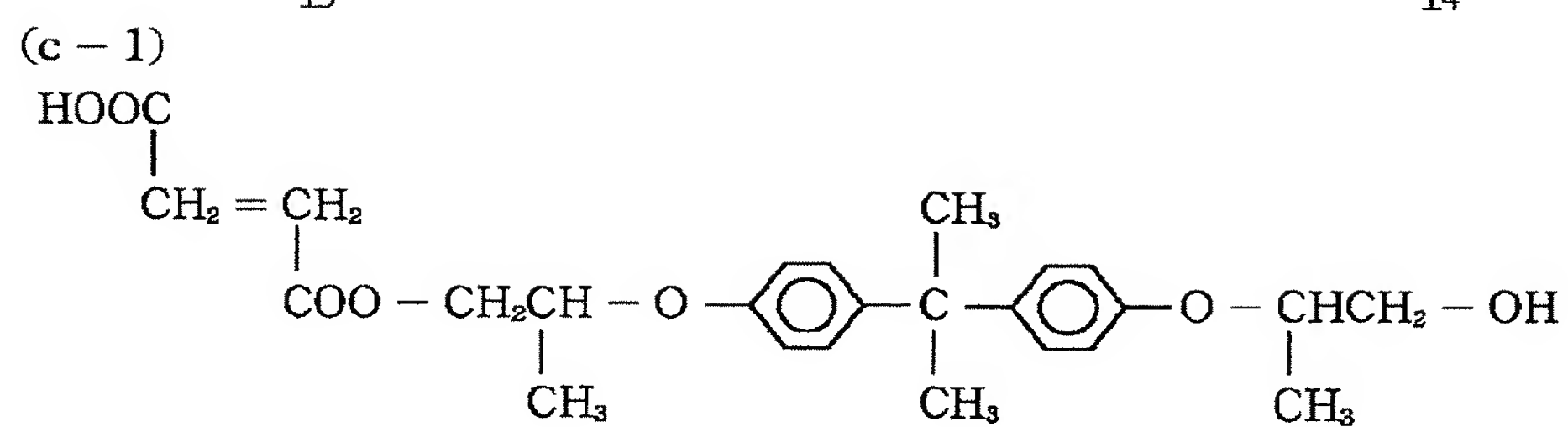


(b-5)

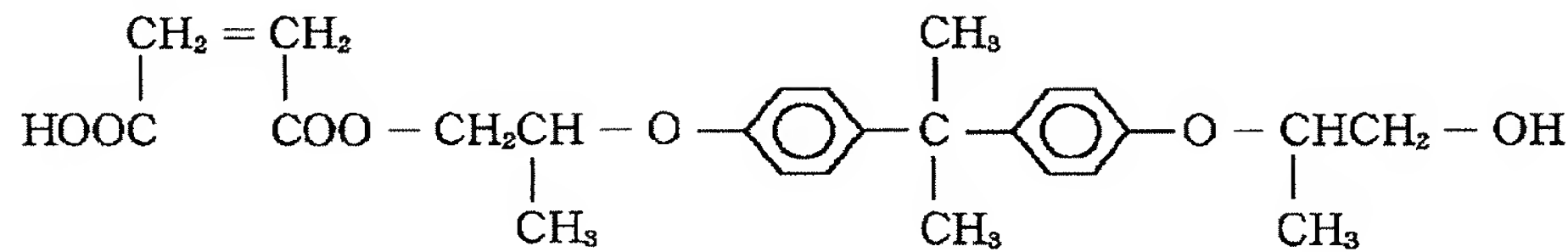


13

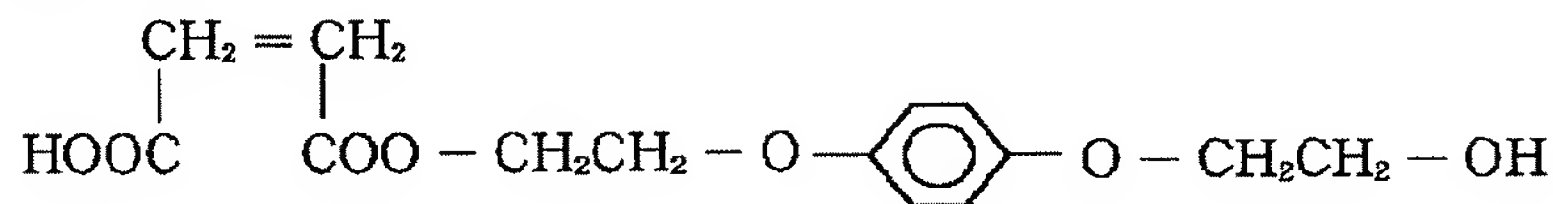
14



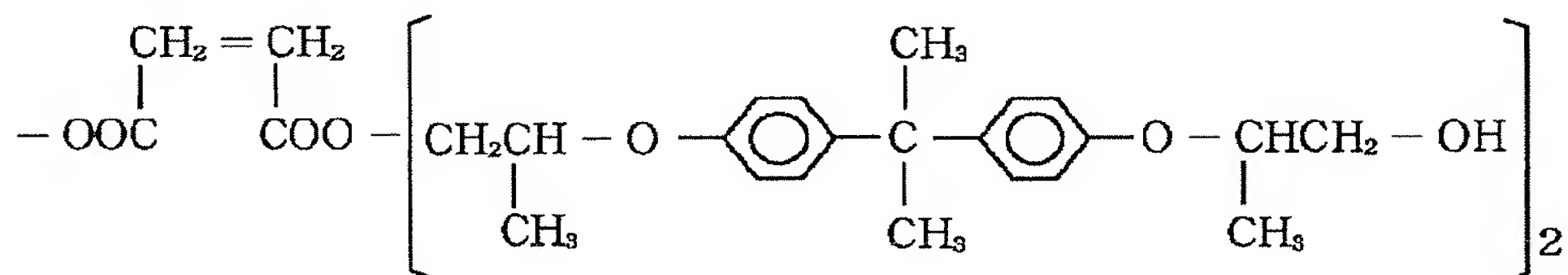
(d-1)



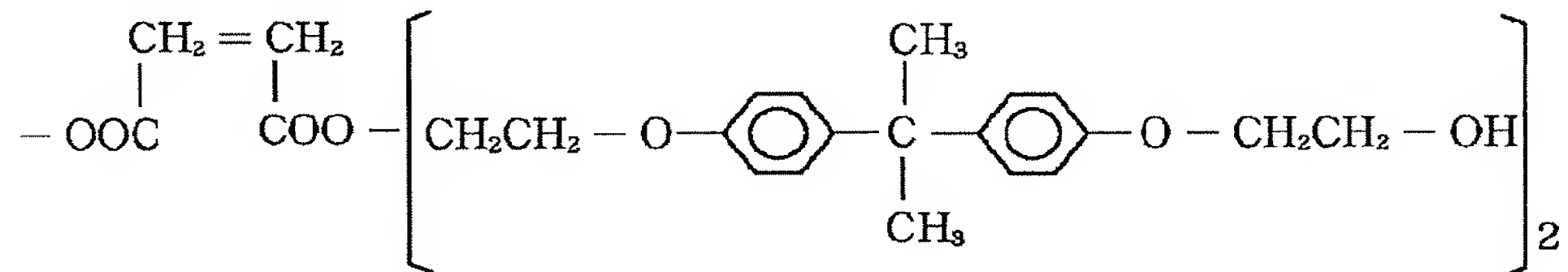
(d-2)



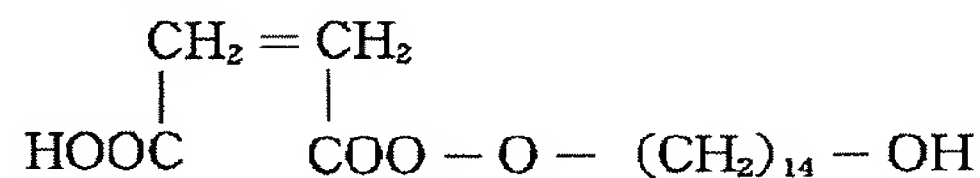
(d-3)



(d-4)



(d-5)



【0045】本発明のトナーにおいて、ビニル系共重合体は、芳香族ビニルモノマーを50乃至90重量%、好ましくは60乃至85重量%含有する場合であり、(メタ)アクリル酸エステルモノマーを8乃至40重量%、好ましくは10乃至30重量%含有する場合であり、カルボキシル基を有するビニル系モノマーを2乃至20重量%、好ましくは5乃至15重量%含有する場合である。

【0046】芳香族ビニルモノマーの含有量が90重量%超となる場合には、共重合する(メタ)アクリル酸エステルモノマー及びカルボキシル基を有するビニル系モノマーの組成によらず、トナーの低温定着性が損なわれることがあり好ましくない。また、芳香族ビニルモノマーの含有量が50重量%未満となる場合には、共重合する(メタ)アクリル酸エステルモノマー及びカルボキシル基を有するビニル系モノマーの組成によらず、トナーの耐ブロッキング性が損なわれることがあり好ましくない。

【0047】本発明のトナーにおいて、ビニル系共重合

体は、重量平均分子量(Mw)が2000乃至20000、重量平均分子量と数平均分子量の比(Mw/Mn)が1.5乃至50、ピーク分子量(Mp)が1500乃至15000であればよいが、好ましくはMwが3000乃至15000、Mw/Mnが2乃至40、Mpが2500乃至12000となる場合であり、更に好ましくはMwが4000乃至12000となり、Mw/Mnが3乃至35、Mpが4500乃至10000となる場合である。

【0048】Mwが2000未満、Mw/Mnが1.5未満又はMpが1500未満となる場合には、トナーの耐オフセット性が悪化する場合があり好ましくない。また、Mwが20000超、Mw/Mnが50超、Mpが15000超となる場合には、ポリエステル樹脂との相溶性が著しく損なわれる場合があり好ましくない。

【0049】本発明のトナーにおいて、ビニル系共重合体は、ガラス転移温度(Tg)は50乃至80℃であればよいが、好ましくは52乃至75℃となる場合であり、更に好ましくは55乃至70℃となる場合である。

T_gが50℃未満となる場合には、トナーの耐ブロッキング性が損なわれる場合があり好ましくない。また、T_gが80℃超となる場合にはトナーの低温定着性が損なわれる場合があり好ましくない。

【0050】本発明のトナーにおいて、ビニル系共重合体の酸価(A_v)は5乃至35KOHmg/gであればよいが、好ましくはA_vが7乃至30KOHmg/gとなる場合であり、更に好ましくはA_vが10乃至25KOHmg/gとなる場合である。A_vが5KOHmg/g未満となる場合には、ポリエステル樹脂との相溶性が損なわれ好ましくない。また、A_vが35KOHmg/g超となる場合には、ワックスの分散性を損なうことがあり好ましくない。

【0051】本発明のトナーにおいて、結着樹脂に含有されるビニル系共重合体(A)、ポリエステル樹脂

(B)及びビニル系共重合体とポリエステル樹脂の反応生成物(C)の含有量は、重量比でA:B:C=(50乃至300):(100乃至500):(3乃至50)であればよいが、好ましくはA:B:C=(80乃至250):(150乃至400):(5乃至40)となる場合であり、更に好ましくはA:B:C=(120乃至200):(200乃至350):(10乃至30)となる場合である。

【0052】ビニル系共重合体とポリエステル樹脂の反応生成物(C)の含有量が重量比で3未満となる場合には、ビニル系共重合体とポリエステル樹脂の含有量によらず、均一な相溶状態を保持することができずワックスの分散及び現像性に悪影響を及ぼす場合があり好ましくない。また、ビニル系共重合体とポリエステル樹脂の反応生成物(C)の含有量が重量比で50超となる場合には、ビニル系共重合体とポリエステル樹脂の含有量によらず、ビニル系共重合体、ポリエステル樹脂及び反応生成物の各々が相分離した状態になる場合があり好ましくない。

【0053】本発明のトナーにおいて、トナーに含有される結着樹脂はテトラヒドロフラン(THF)に不溶な成分を結着樹脂を基準にして5乃至60重量%含有することが好ましく、より好ましくは10乃至55重量%含有する場合であり、更に好ましくは15乃至50重量%含有する場合である。もし、5重量%未満となる場合には、トナーの耐オフセット性が損なわれる場合があり好ましくない。また、60重量%超となる場合には、トナーの低温定着性が損なわれると同時にトナーの製造における粉碎性が悪化する。

【0054】本発明のトナーにおいて、トナーに含有される結着樹脂はテトラヒドロフラン(THF)に可溶な成分は、重量平均分子量(M_w)が20000乃至150000、重量平均分子量と数平均分子量の比(M_w/M_n)が10乃至200、ピーク分子量(M_p)が2000乃至25000であればよいが、好ましくは、M

wが30000乃至100000、M_w/M_nが15乃至150、M_pが3000乃至20000となる場合であり、更に好ましくは、M_wが40000乃至80000となり、M_w/M_nが20乃至120、M_pが5000乃至15000となる場合である。

【0055】M_wが20000未満、M_w/M_nが10未満又はM_pが2000未満となる場合には、トナーの耐オフセット性が悪化する場合があり好ましくない。M_wが150000超、M_w/M_nが200超又はM_pが25000超となる場合には、トナーの製造における粉碎性が著しく損なわれる場合があり好ましくない。

【0056】本発明のトナーにおいて、結着樹脂はガラス転移温度(T_g)は50乃至75℃であればよいが、好ましくは52乃至72℃となる場合であり、更に好ましくは55乃至70℃となる場合である。T_gが50℃未満となる場合には、トナーの耐ブロッキング性が損なわれる場合があり好ましくない。また、T_gが75℃超となる場合には、トナーの低温定着性が損なわれる場合があり好ましくない。

【0057】本発明のトナーにおいて、結着樹脂の酸価(A_v)は10乃至40KOHmg/gであればよいが、好ましくはA_vが12乃至35KOHmg/gとなる場合であり、更に好ましくはA_vが15乃至30KOHmg/gとなる場合である。A_vが10KOHmg/g未満となる場合には、トナーの現像性が損なわれる場合があり好ましくない。また、A_vが40KOHmg/g超となる場合にもトナーの現像性が損なうことがあり好ましくない。

【0058】本発明のビニル系共重合体を形成するための(メタ)アクリル酸モノマーとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸n-ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸n-ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸フェニル等が挙げられる。

【0059】また必要に応じて以下に例示するような架橋性モノマーで架橋された重合体であってもよい。

【0060】芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物の阿克

リレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジブレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；ポリエステル型ジアクリレート類として例えば、商品名MANDA(日本化薬)が挙げられる。

【0061】これらの架橋性モノマーのうち、トナー用樹脂に定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物(特にジビニルベンゼン)、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられる。

【0062】本発明において、ビニル系共重合体を製造する場合に用いられる重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2-メチルブチロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類、2, 2-ビス(1-ブチルパーオキシ)ブタン、1-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシド、ジ-1-ブチルパーオキシド、1-ブチルパーオキシド、ジ-クミルパーオキシド、*

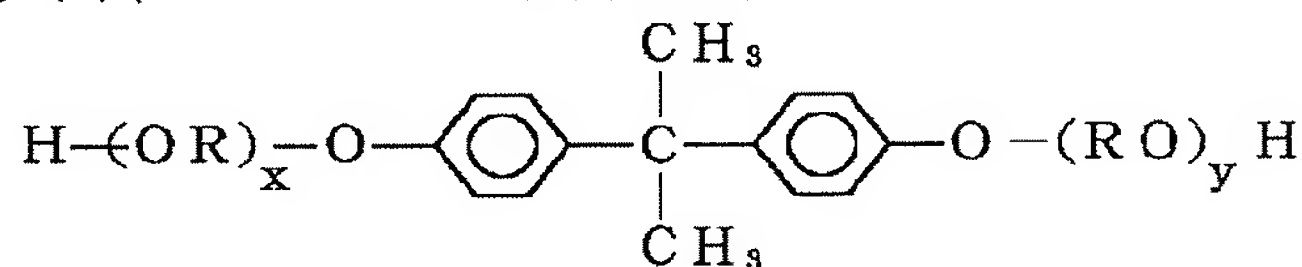
* α , α' -ビス(1-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、m-トリオイルパーオキシド、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、1-ブチルパーオキシアセテート、1-ブチルパーオキシイソブチレート、1-ブチルパーオキシネオデカノエイト、1-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、1-ブチルパーオキシラウレート、1-ブチルパーオキシベンゾエイト、1-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-1-ブチルパーオキシイソフタレート、1-ブチルパーオキシアリルカーボネート、1-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、ジ-1-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-1-ブチルパーオキシアゼレート等があげられる。

【0063】本発明のポリエステル樹脂を形成するための酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のベンゼンジカルボン酸またはその酸無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等のアルキルカルボン酸類またはその酸無水物；またさらに、炭素数6~20のアルキル基で置換されたコハク酸もしくはその酸無水物等が挙げられる。

【0064】本発明のポリエステル樹脂を形成するためのアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル1, 3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、また下記式で表わされるビスフェノール誘導体；

【0065】

【化5】

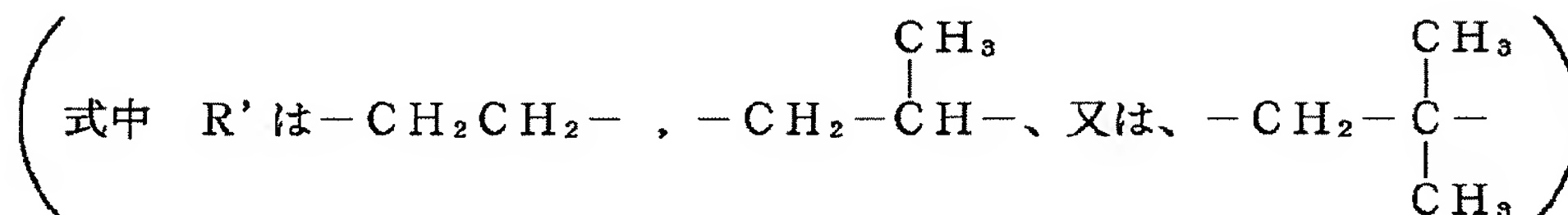


(式中、Rはエチレン又はプロピレン基であり、x, yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)

【0066】また次式で示されるジオール類；
【0067】

* 【化6】

✱



等が挙げられる。

【0068】本発明に好ましく用いられるワックスは、長鎖アルキル基を有する炭化水素からなるものであり、好ましくは分岐の少ない長鎖アルキル基からなる炭化水素化合物を主鎖または側鎖として有するワックスであり、炭化水素化合物が主鎖を形成するワックスは、具体的には例えばアルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー触媒で重合した低分子量のアルキレンポリマー、高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー、一酸化炭素・水素からなる混合ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分またはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素等である。また、炭化水素化合物を側鎖として有するワックスは長鎖アルケンとエチレン等のビニル系モノマーとを共重合することにより得られ、水酸基、カルボキシル基等の置換基有する成分を含有する場合もある。

【0069】本発明に用いられるワックスは、相対的に融点の低い低融点ワックス成分と融点の高い高融点ワックス成分を混合しても良く、各々のワックスの結着樹脂成分100重量部に対する添加量の総和は3乃至20重量部であればよいが、好ましくは4乃至15重量部であり、更に好ましくは5乃至10重量部となる場合である。もし、ワックスの総添加量が3重量部未満となる場合には、トナーの低温定着性及び耐ホットオフセット性に悪影響することがあり好ましくなく、ワックスの総添加量が20重量部超となる場合には、ワックスの分散を良好な状態に保持することが困難であり、トナーの現像性に悪影響する場合があり好ましくない。

【００７０】本発明のトナーにおいて、２種以上のワックスを使用する場合には融点及び添加量は、下記関係式（１）を満足するものである。

【0071】

【数2】

$$70 \leq \frac{L_M \times L_V + H_M \times H_V}{L_V + H_V} \leq 130 \quad (1)$$

(式中、 L_v 、 H_v は各々低融点ワックス、高融点ワックスの結着樹脂に対する添加量を表し、 L_m 、 H_m は各々低融点ワックス、高融点ワックスの融点を表す。)

【0072】式（1）で表せる関係式は、好ましくは75乃至125となる場合であり、更に好ましくは80乃至120となる場合である。もし、式（1）で表せる関

10 係式が70未満となる場合には、トナーの耐ブロッキング性及び耐ホットオフセット性に悪影響する場合があります好ましくなく、式(1)で表せる関係式が130超となる場合には、トナーの低温定着性に悪影響する場合があります好ましくない。

【００７３】本発明において好ましく用いられる低融点ワックス成分は、炭化水素化合物からなる場合には重量平均分子量（ M_w ）が６００乃至９５０、より好ましくは６５０乃至９００となり、 M_w/M_n が２．８以下、より好ましくは２．３以下となる場合である。

20 【0074】また、低融点ワックス成分が分岐の少ない直鎖状の炭化水素化合物を側鎖として有する場合には、Mwが1000乃至3000、より好ましくは1200乃至2500なり、Mw/Mnが8.0以下、より好ましくは3乃至7.5となる場合である。

【００７５】本発明において好ましく用いられる高融点ワックス成分は、炭化水素化合物からなる場合にはMwが１０００乃至１５０００、好ましくは１２００乃至１００００、更に好ましくは１５００乃至９０００となる場合であり、Mw/Mnが３．０以下、より好ましくは２．５以下となる場合である。

【0076】高融点ワックス成分が分岐の少ない直鎖状の炭化水素化合物を側鎖として有する場合には、Mwが2000乃至50000、より好ましくは3000乃至35000となる場合であり、Mw/Mnが50以下、より好ましくは5乃至30となる場合である。

【００７７】本発明において、複数の相異なるワックスをトナーに添加する方法を以下に示す。

【0078】[1]全てのワックスを結着樹脂製造時に添加する場合

40 低融点炭化水素ワックス成分と高融点炭化水素ワックス成分の組合せ：低融点炭化水素ワックスは分岐の少ない長鎖アルキル基を有し、融点が70乃至90℃であり、Mwが600乃至950であり、Mw/Mnが1.5乃至2.5であるものが良い。また、低融点ワックスが分岐の少ない長鎖アルキル基を側鎖として有する分岐した構造を有する場合には、Mwが2000乃至7000であり、Mw/Mnが5.0乃至15であるものが良い。高融点ワックス成分は分岐の少ない長鎖アルキル基を有し、融点が95乃至130℃であり、Mwが800乃至
50 2500であるのが良い。

【0079】〔2〕低融点ワックスのみを結着樹脂製造時に添加する場合

低融点炭化水素ワックス成分は、上記〔1〕で示した低融点炭化水素ワックスと同様のものを使用する。高融点ワックス成分は、上記〔1〕で示した高融点炭化水素ワックスと同様のものを使用することもできるが、末端もしくは分子内の一部に水素原子以外の置換基を有し、置換基としては水酸基及び／又はカルボキシル基であり、置換基を有するアルキル成分が全ワックス中の50重量%以上含有されるのが好ましい。さらに高融点置換アルキルワックス成分は、融点が95乃至130℃であり、Mwが800乃至5000であり、Mw/Mnが2乃至3.5である。

【0080】〔3〕高融点ワックスのみを結着樹脂製造時に添加する場合

高融点炭化水素ワックス成分は、上記〔1〕で示した高融点炭化水素ワックスと同様のものを使用する。低融点ワックス成分は、上記〔1〕で示した低融点炭化水素ワックスと同様のものを使用することもできるが、末端もしくは分子内の一部に水素原子以外の置換基を有し、置換基としては水酸基及び／又はカルボキシル基であり、置換基を有するアルキル成分が全ワックス中の50重量%以上含有されるのが好ましい。さらに低融点置換アルキルワックス成分は、融点が70乃至90℃であり、Mwが400乃至700であり、Mw/Mnが1.5乃至3である。

【0081】本発明のトナーは、その帯電性をさらに安定化させる為に必要に応じて荷電制御剤を用いても良い。荷電制御剤は、結着樹脂100重量部当り0.1～10重量部、好ましくは0.2～5重量部使用するのが好ましい。

【0082】荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。

【0083】例えば有機金属錯体、キレート化合物、有機金属塩が挙げられる。具体的には、モノアゾ金属錯体；芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸化合物の金属錯体又は金属塩が挙げられる。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその無水物、そのエステル類；ビスフェノールのフェノール誘導体類が挙げられる。

【0084】本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合、磁性トナーに含まれる磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライトの如き酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄；Fe、Co、Niのような金属、あるいは、これらの金属とAl、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Be、Bi、Cd、Ca、Mn、Se、Ti、W、Vのような金属との合金、およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0085】具体的には、磁性材料としては、四三酸化鉄(Fe₃O₄)、三二酸化鉄(γ-Fe₂O₃)、酸化鉄

亜鉛(ZnFe₂O₄)、酸化鉄イットリウム(Y₃Fe₅O₁₂)、酸化鉄カドミウム(CdFe₂O₄)、酸化鉄ガドリニウム(Gd₃Fe₅O₁₂)、酸化鉄銅(CuFe₂O₄)、酸化鉄鉛(PbFe₁₂O₁₉)、酸化鉄ニッケル(NiFe₂O₄)、酸化鉄ネオジム(NdFe₂O₃)、酸化鉄バリウム(BaFe₁₂O₁₉)、酸化鉄マグネシウム(MgFe₂O₄)、酸化鉄マンガン(MnFe₂O₄)、酸化鉄ランタン(LaFeO₃)、鉄粉(Fe)、コバルト粉(Co)、ニッケル粉(Ni)等が挙げられる。上述した磁性材料を単独で或いは2種以上の組合せて使用する。特に好適な磁性材料は、四三酸化鉄又はγ-三二酸化鉄の微粉末である。

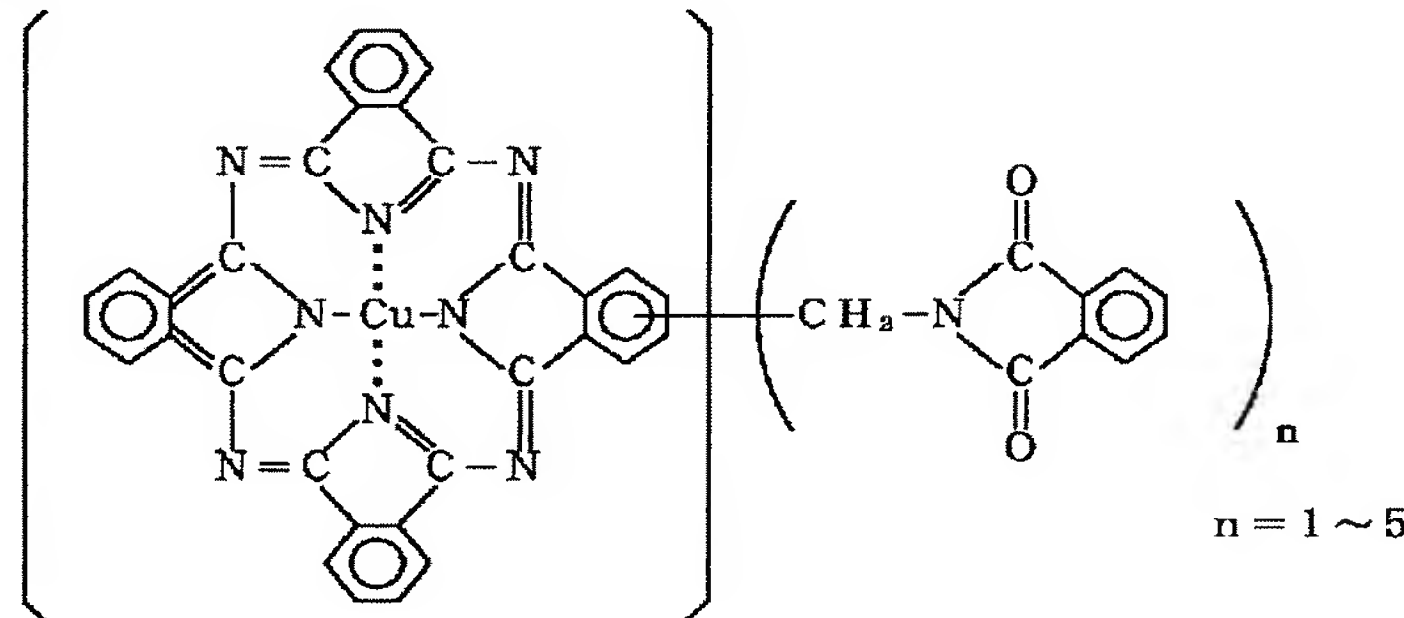
【0086】これらの強磁性体は平均粒径が0.1～2μm(より好ましくは0.1～0.5μm)で、10Kエルステッド印加での磁気特性が抗磁力20～150エルステッド、飽和磁化50～200emu/g(好ましくは50～100emu/g)、残留磁化2～20emu/gのものが好ましい。

【0087】結着樹脂100重量部に対して、磁性体10～200重量部、好ましくは20～150重量部使用するのが良い。

【0088】磁性体の他に、着色剤としては、カーボンブラック、チタンホワイトやその他の顔料及び／又は染料を用いることができる。例えば本発明のトナーを磁性カラートナーとして使用する場合には、染料としては、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等がある。顔料としては、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等がある。

【0089】本発明のトナーを二成分フルカラー用トナーとして使用する場合には、着色剤として、次の様なものが挙げられる。マゼンタ用着色顔料としては、C.

1. ビグメントレッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209, C. I. ビグメントバイオレット19, C. I. バットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35等が挙げられる。
 【0090】上記顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料と併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。マゼンタ用染料としては、C. I. ソルベントレッド1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121, C. I. ディスバ*



【0093】イエロー用着色顔料としては、C. I. ビグメントイエロー1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 83, C. I. バットイエロー1, 3, 20等が挙げられる。

【0094】非磁性の着色剤の使用量は結着樹脂100重量部に対して、0.1~60重量部好ましくは0.5~50重量部である。

【0095】本発明のトナーに流動性向上剤を添加しても良い。流動性向上剤は、トナーに添加することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものである。例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末；湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如き微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ、それらをシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイルにより表面処理を施した処理シリカ、処理酸化チタン、処理アルミナがある。

【0096】好ましい流動性向上剤としては、ケイ素ハ※
 AEROSIL (日本アエロジル社)

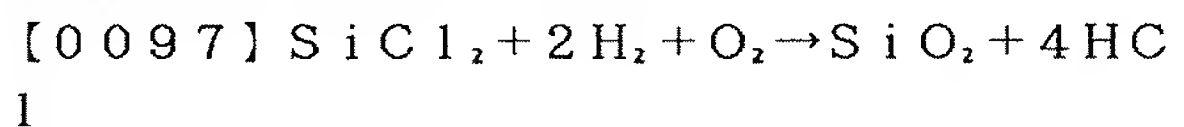
*ースレッド9, C. I. ソルベントバイオレット8, 13, 14, 21, 27, C. I. ディスバースバイオレット1等の油溶染料、C. I. ベーシックレッド1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, C. I. ベーシックバイオレット1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28等の塩基性染料が挙げられる。

【0091】シアン用着色顔料としては、C. I. ビグメントブルー2, 3, 15, 16, 17, C. I. バットブルー6, C. I. アシッドブルー45又は次式で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1~5個置換した銅フタロシアニン顔料である。

【0092】

【化7】

※ロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸水素焰中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次の様なものである。



【0098】この製造工程において、塩化アルミニウム又は塩化チタン等の他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、シリカとしてはそれらも包含する。その粒径は、平均の一次粒径として、0.001~2μmの範囲内であることが好ましく、特に好ましくは、0.002~0.2μmの範囲内のシリカ微粉体を使用するのが良い。

【0099】ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下の様な商品名で市販されているものがある。

【0100】

130
 200
 300
 380
 TT600

Ca-O-SiL (CABOT Co. 社)

Wacker HDK N 20
(WACKER-CHEMIE GMBH社)D-C Fine Silica (ダウコーニングCo. 社)
Fransol (Fransil社)

【0101】さらには、該ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体に疎水化処理した処理シリカ微粉体がより好ましい。該処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が30～80の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。

【0102】疎水化方法としては、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。

【0103】有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルククロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルククロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルククロルシラン、ブロムメチルジメチルククロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、 ρ -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルククロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンおよび1分子当り2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。さらに、ジメチルシリコーンオイルの如きシリコーンオイルが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

【0104】流動性向上剤は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が30 m²/g以上、好ましくは50 m²/g以上のものが良好な結果を与える。トナー100重量部に対して流動性向上剤0.01～8重量部、好ましくは0.1～4重量部使用するのが良い。

MOX170

MOX80

COK84

M-5

MS-7

MS-75

HS-5

EH-5

V15

N20E

T30

T40

【0105】本発明のトナーを作製するには結着樹脂、着色剤及び／又は磁性体、荷電制御剤またはその他の添加剤を、ヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により充分混合し、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめ、溶融混練物を冷却固化後に固化物を粉碎し、粉碎物を分級して本発明のトナーを得ることができる。

【0106】本発明のトナーは、重量平均粒径が3乃至9 μ m (より好ましくは、3～8 μ m) を有することが解像性、画像濃度の点で好ましく、小粒径トナーであっても良好に加熱加圧定着され得る。

【0107】さらに、本発明において、トナーの体積平均粒径(D_v)が2.5 μ m以上の場合には、画像濃度の低下が生じ難く、充分な画像濃度が得られ、また6.0 μ m以下の場合には、特にハーフトーン画像の階調性が向上することから、トナーの体積平均粒径(D_v)は2.5乃至6.0 μ mであることが好ましい。

【0108】さらに、流動性向上剤とトナーをヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合し、トナー粒子表面に流動性向上剤を有するトナーを得ることができる。

【0109】本発明のトナーの溶媒溶解成分の定量及びその他の物性の測定方法を以下に示す。

【0110】(1) THF不溶分の測定
ここで本願でいうTHF不溶分とは、ソックスレイ抽出法で算出した「トナー中のTHF溶媒に対して不溶性となったポリマー成分(実質的に架橋ポリマー)の重合割合」を示す。すなわち、トナーサンプル2.0 gを精秤し(W₁ g)、円筒濾紙(例えば東洋濾紙製No. 86 R; 寸法 外径28 mm×高さ100 mm)に入れてソックスレイ抽出器にかけ、溶媒としてTHF 200 mlを用いて120℃に温度調節したオイルバスを用いて8時間抽出を行った後、溶媒によって抽出された可溶樹脂成分量を秤量する(W₂ g)。

【0111】トナーのTHF不溶分を測定する場合は、

顔料、着色剤、ワックス等は、溶媒に不溶であるとみなす。すなわち該樹脂以外の溶媒不溶成分の重量を(W_3 , g)とした場合、該THF不溶分は以下の式で求められる。

【0112】

【数3】

$$\text{THF不溶分(wt\%)} = \frac{W_1 - (W_3 + W_2)}{W_1 - W_3} \times 100$$

【0113】(2)ワックスの融点測定

示差走査熱量計(DSC測定装置), DSC-7(パーキンエルマー社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0114】測定試料は2~10mg、好ましくは5mgを精密に秤量する。

【0115】これをアルミバン中に入れ、リファレンスとして空のアルミバンを用い、測定温度範囲30~200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。

【0116】この昇温過程で、温度30~200℃の範囲におけるDSC曲線のメインピークの吸熱ピークが得られる。

【0117】この吸熱メインピークの温度をもってワックスの融点とする。

【0118】(3)トナーのDSC曲線の測定

上記ワックスの融点の測定と同様にして、トナーの昇温過程におけるDSC曲線を測定する。

【0119】(4)結着樹脂のガラス転移温度(T_g)の測定

示差走査熱量計(DSC測定装置), DSC-7(パーキンエルマー社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0120】測定試料は5~20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。

【0121】これをアルミバン中に入れ、リファレンスとして空のアルミバンを用い、測定温度範囲30~200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。

【0122】この昇温過程で、温度40~100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

【0123】このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を本発明におけるガラス転移温度 T_g とする。

【0124】(5)ワックスの分子量分布の測定

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)測定装置:GPC-150C(ウォーターズ社)

カラム:GMH-HT30cm2連(東ソー社製)

温度:135℃

溶媒:ο-ジクロロベンゼン(0.1%アイオノール添加)

流速:1.0ml/min

試料:0.15%の試料を0.4ml注入

【0125】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0126】(6)結着樹脂原料又はトナーの結着樹脂の分子量分布の測定

10 GPCによるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。

【0127】40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を毎分1mlの流速で流す。

試料が結着樹脂原料の場合は、結着樹脂原料をロールミルに素通し(130℃, 15分)したものを用いる。試料がトナーの場合は、トナーをTHFに溶解後0.2μmフィルターで濾過し、その濾液を試料として用いる。

20 試料濃度として0.05~0.6重量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を50~200μl注入して測定する。

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co.製あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 , 2.1×10^3 , 4×10^3 , 1.75×10^4 , 5.1×10^4 , 1.1×10^5 , 3.9×10^5 , 8.6×10^5 , 2×10^6 , 4.48×10^6 のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。

【0128】カラムとしては、 $10^3 \sim 2 \times 10^6$ の分子量領域を適確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組合せるのが良く、例えば、Waters社製のμ-styragel 500, 10^3 , 10^4 , 10^5 の組合せや、昭和電工社製のshodex KA-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807の組合せが好ましい。

40 【0129】本発明のトナーの粒度分布の測定は、コールターカウンターTA-II型あるいはコールターマルチサイザー(コールター社製)を用いる。電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTONR-II(コールターサイエントフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器
50 で約1~3分間分散処理を行ない、前記測定装置によ

り、アパーチャーとして100 μm アパーチャーを用いて、2 μm 以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。

【0130】それから、本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径(D_w)及び体積平均粒径(D_v) (それぞれ各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする)を求めた。

【0131】次に、図1及び図2を参照しながら、本発明トナーが適用可能な画像形成装置の一例について説明する。一次帯電器2で静電荷像担持体(感光体)1表面を負極性又は正極性に帯電し、アナログ露光又はレーザ光による露光5により静電荷像(例えば、イメージスキヤニングによりデジタル潜像)を形成し、磁性ブレード11と、磁極 N_1 , N_2 , S_1 及び S_2 を有する磁石23を内包している現像スリーブ4とを具備する現像器9の磁性トナー13で静電荷像を反転現像又は正規現像により現像する。現像部において感光体1の導電性基体16と現像スリーブ4との間で、バイアス印加手段12により交互バイアス、パルスバイアス及び/又は直流バイアスが印加されている。磁性トナー像は、中間転写体を介して、又は、介さずに転写材へ転写される。転写紙Pが搬送されて、転写部にくると転写帯電器3により転写紙Pの背面(感光体側と反対面)から正極性または負極性の帯電をすることにより、感光体表面上の負荷電性磁性トナー像または正荷電性磁性トナー像が転写紙P上へ静電転写される。除電手段22で除電後、感光体1から分離された転写紙Pは、ヒータ21を内包している加熱加圧ローラ定着器7により転写紙P上のトナー画像は、加熱加圧定着される。

【0132】転写工程後の感光体1に残留する磁性トナーは、クリーニングブレード8を有するクリーニング手段で除去される。クリーニング後の感光体1は、イレース露光6により除電され、再度、一次帯電器2により帯電工程から始まる工程が繰り返される。

【0133】静電荷像担持体(例えば感光ドラム)1は感光層15及び導電性基体16を有し、矢印方向に動

<製造例>

【1-A】ビニル系共重合体とポリエステル樹脂の反応生成物(A)の製造:

・スチレン	85重量部
・アクリル酸ブチル	15重量部
・例示モノマー(a-2)	5重量部
・ラウロイルパーオキサイド	3重量部

【0138】上記ビニルモノマー混合物をキシレン300重量部とともに、温度計、窒素導入管、減圧装置及び攪拌装置を装着したオートクレーブに投入して、約120°Cで溶液重合を行い中間体(a)を得た。尚、中間体(a)は、重量平均分子量(M_w)16800、 $M_w/M_n=2.9$ 、ガラス転移温度(T_g)65.2°Cの重合体であった。

【0139】次に、上記中間体(a)を含有するキシレ

＊く。現像スリーブ4である非磁性円筒の現像スリーブ4は、現像部において静電荷像担持体1表面と同方向に進むように回転する。非磁性の円筒状の現像スリーブ4の内部には、磁界発生手段である多極永久磁石(マグネットロール)23が回転しないように配されている。現像器9内の磁性トナー13は現像スリーブ4に塗布され、かつ現像スリーブ4の表面と磁性トナー粒子との摩擦によって、磁性トナー粒子はトリボ電荷が与えられる。さらに鉄製の磁性ドクターブレード17を円筒状の現像スリーブ4の表面に近接して(間隔50 μm ~500 μm)、多極永久磁石の一つの磁極位置に対向して配置することにより、磁性トナー層の厚さを薄く(30 μm ~300 μm)且つ均一に規制して、現像部における感光体1と現像スリーブ4の間隙と同等又は間隙よりも薄い磁性トナー層を形成する。現像スリーブ4の回転速度を調節することにより、現像スリーブ表面速度が感光体1の表面の速度と実質的に等速、もしくはそれに近い速度となるようにする。磁性ドクターブレード17として鉄のかわりに永久磁石を用いて対向磁極を形成してもよい。現像部において現像スリーブ4に交流バイアスまたはパルスバイアスをバイアス手段12により印加してもよい。この交流バイアスはfが200~4,000Hz、 V_{pp} が500~3,000Vであれば良い。

【0134】現像部における磁性トナー粒子の転移に際し、感光体面の静電的力及び交流バイアスまたはパルスバイアスの作用によって磁性トナー粒子は静電荷像側に移行する。

【0135】磁性ブレード11のかわりに、シリコンゴムの如き弾性材料で形成された弾性ブレードを用いて押圧によって磁性トナー層の層厚を規制し、現像スリーブ上に磁性トナーを塗布しても良い。

【0136】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0137】

ン溶液に、中間体(a)100重量部に対して30重量部の以下に示すポリエステル樹脂の原料であるアルコール、カルボン酸及びエステル化触媒を添加し、常法に従ってエステル化反応を行った。キシレンを留去することにより、重量平均分子量(M_w)18300、 $M_w/M_n=3.7$ 、ガラス転移温度(T_g)63.2°Cのビニル系共重合体とポリエステル樹脂の反応生成物(A)を得た。

33

- ・PO-BPA
- ・EO-BPA
- ・テレフタル酸
- ・無水トリメリット酸

【0140】[1-B]～[1-D] ビニル系共重合体とポリエステル樹脂の反応生成物(B)～(D)の製造：表1に示す例示モノマーを使用した以外は同様にし*

[2-A] 結着樹脂(1)の製造：

- ・スチレン
- ・アクリル酸ブチル
- ・アクリル酸
- ・反応生成物(A)
- ・ラウロイルパーオキサイド
- ・ワックスH-1 (表3参照)
- ・PO-BPA
- ・EO-BPA
- ・テレフタル酸
- ・無水トリメリット酸

【0142】上記ビニル系共重合体を形成するためのビニル系モノマー、ポリエステル樹脂を形成するためのカルボン酸とアルコール及びワックスの混合物をトルエン200重量部とともに、温度計、窒素導入管、減圧装置及び攪拌装置を装着したオートクレーブに投入した。ビニル系共重合体を形成するために、窒素雰囲気下でラジカル重合を約110℃で5時間行った。

【0143】次に、温度を約150℃に加熱して生成してくる水をトルエンとともに留去しながらエステル化反応を行った。水及びトルエンの留出がみられなくなつてか※

<比較製造例1>

比較用ポリエステル樹脂の製造：

- ・テレフタル酸
- ・PO-BPA

【0146】上記アルコール及びカルボン酸の混合物を用い、常法にしたがって温度230℃でエステル化反応を行うことで酸価3.2 KOHmg/mg、水酸基価3★

比較用ビニル系共重合体の製造：

- ・スチレン
- ・アクリル酸ブチル
- ・ジビニルベンゼン
- ・ワックスH-5

【0147】上記ビニルモノマー混合物をジオキサン200重量部に添加して還流しながら、ジオキサン40重量部に重合開始剤である4,4-アゾビス(4-シアノペンタノイックアシッド)1重量部を溶解した溶液を4分割して断続的に添加して、溶液重合法によりビニル系共重合体を製造した。尚、得られたビニル系共重合体はMwが236000、酸価3.6 KOHmg/mgであった。

【0148】上記ビニル系共重合体のジオキサン溶液200重量部に比較用ポリエステル樹脂100重量部を添

34

- 3.0モル
- 2.0モル
- 5.0モル
- 1.5モル

*てビニル系共重合体とポリエステル樹脂の反応生成物(B)～(D)を得た。

【0141】

- 75重量部
- 12重量部
- 5重量部
- 8重量部
- 3重量部
- 12重量部
- 7.0モル
- 2.0モル
- 5.0モル
- 2.0モル

※ら、さらにオートクレーブの温度を約220℃まで加熱してエステル化反応を行うことにより、本発明の結着樹脂(1)を得た。

【0144】[2-B]～[2-G] 結着樹脂(2)～(8)の製造：表2に示すビニル系共重合体とポリエステル樹脂の反応生成物及び表3に示すワックスを使用した以外は同様にして本発明の結着樹脂(2)～(8)を得た。

【0145】

- 10モル
- 5モル

★4 KOHmg/mg、Mwが5800、Tgが60.8℃の比較用ポリエステル樹脂を得た。

- 76重量部
- 24重量部
- 2重量部
- 4重量部

加して溶解した後に、ジオキサンを減圧留去した。留去終了後に180℃まで加熱することでエステル化を行い、酸価1.6 KOHmg/mg、Mw=192000、Mw/Mn=4.7、明瞭ではないが、Tg約58.2℃と72.1℃の重合体の混合物として測定される比較用結着樹脂(1)を得た。

【0149】<比較製造例2>比較製造例1において、重合開始剤としてラウロイルパーオキサイドを用いた以外は同様にして、比較用結着樹脂(2)を得た。

【0150】

【表 1】

	例示モノマー	ガラス転移温度 (℃)	重量平均分子量	Mw/Mn
反応生成物 A	a-2	63.2	18300	3.7
反応生成物 B	b-1	59.2	21800	4.1
反応生成物 C	c-3	62.7	36400	4.9
反応生成物 D	d-4	65.1	53700	5.8
反応生成物 E	a-5	60.7	25600	2.3

【0 1 5 1】 ＊ ＊ 【表 2】

	ビニル系 共重合体 (A) :	ポリエステル系 樹脂 (B) :	反応 生成物 (C) :	ワックス添加量	酸価 (KOHmg/mg)	Tg (℃)	THF不溶分 (重量%)	Mw	Mp	Mw/Mn
結着樹脂 (1)	100 :	300 :	8	H-1: 3重量部	25.4	62.1	45.2	98000	6300	46.8
結着樹脂 (2)	100 :	300 :	8	L-3: 3重量部	24.3	61.1	43.7	96500	6200	47.9
結着樹脂 (3)	100 :	300 :	8	H-1: 3重量部 L-3: 3重量部	25.6	62.0	47.2	10900	6500	45.3
結着樹脂 (4)	180 :	220 :	13	H-3: 7重量部	19.2	63.4	53.7	38900	3900	18.4
結着樹脂 (5)	130 :	300 :	21	H-3: 5重量部 L-2: 2重量部	30.8	60.7	38.6	76800	7600	28.9
結着樹脂 (6)	265 :	360 :	26	H-1: 1重量部 L-3: 7重量部	23.7	60.4	13.2	894000	18200	127
結着樹脂 (7)	270 :	130 :	34	H-4: 4重量部 L-1: 2重量部	13.4	61.3	8.8	1345000	22600	166
結着樹脂 (8)	80 :	280 :	8	H-2: 3重量部 L-5: 4重量部	36.8	58.8	57.6	27500	2800	13.0

【0 1 5 2】 ※ ※ 【表 3】

	種類	分岐構造の有無	融点 (℃)	重量平均分子量 (Mw)	Mw/Mn
ワックス L-1	炭化水素系	無	83	890	1.6
ワックス L-2	炭化水素系	無	88	920	1.5
ワックス L-3	炭化水素系	無	76	630	1.3
ワックス L-4	炭化水素系	有	81	1650	5.4
ワックス L-5	炭化水素系	有	86	2300	6.3
ワックス H-1	炭化水素系	無	97	1050	1.2
ワックス H-2	炭化水素系	無	109	1670	2.1
ワックス H-3	炭化水素系	無	127	3360	1.2
ワックス H-4	炭化水素系	有	95	19500	13.4
比較用ワックス 1	ポリプロピレン	—	144	6300	5.9
比較用ワックス 2	炭化水素系	無	62	520	1.3

【0 1 5 3】

〔実施例 1〕

- ・本発明の結着樹脂（1）

・アゾ系鉄錯体化合物

・磁性酸化鉄
- 1 0 4 重量部
2 重量部
1 0 0 重量部

【0 1 5 4】 上記混合物を、1 3 0℃に加熱された二軸
エクストルーダーで溶融混練し、冷却した混合物をハン
50 マーミルで粗粉碎した。粗粉碎物をジェットミルで微粉
砕し、得られた微粉碎物を風力分級し、重量平均径 7.

5 μm の磁性トナーを得た。

【0155】この磁性トナー100重量部に疎水性乾式シリカ(BET比表面積=200 m^2/g)1.0重量部をヘンシェルミキサーにて外添添加してトナーとした。このトナーを用いて、キヤノン製複写機NP-6750で画像特性の評価を行ったところ、表4に示す様に良好な結果が得られた。

【0156】[実施例2~11] 実施例1において、結着樹脂及びワックスを表4に示すものに変更した以外は同様にして本発明のトナー(2)~(11)を得た。実施例1と同様にしてトナーを評価した。

【0157】[比較例1~4] 比較用結着樹脂(1)~(2)を用いた以外は実施例1と同様にして比較用トナー(1)~(4)を製造し、評価した。

【0158】評価方法を以下に説明する。

【0159】・定着性

加圧ローラー温度150℃で、トナー画像を普通紙に定着し、定着性は定着画像を50 g/cm^2 の荷重をかけシルボン紙[lense cleaning paper “dasper (R)” (Ozu Paper Co., Ltd.)]で10回擦り、擦り後の濃度低下率を測定した。

【0160】ベタ黒(D=1.2)画像の場合

ランク5…濃度低下率0~10%

ランク4…濃度低下率11~20%

ランク3…濃度低下率21~30%

ランク2…濃度低下率31~40%

ランク1…濃度低下率41%以上

ハーフトーン(D=0.8)画像の場合

ランク5…濃度低下率0~15%

ランク4…濃度低下率16~30%

ランク3…濃度低下率31~40%

ランク2…濃度低下率41~50%

ランク1…濃度低下率51%以上

【0161】・耐ホットオフセット

加熱ローラーの表面温度230℃で、トナー画像を普通紙に定着し、次いで普通紙を定着器に通して加熱ローラー表面からトナーが普通紙表面に移行しているか否かを評価した。

ランク5…トナーが移行せず

ランク4…ごく軽微なトナーの移行

ランク3…軽微なトナーの移行

ランク2…トナーの移行が明瞭

ランク1…紙が加熱ローラーにまきつく

【0162】・トナーの保存性

約20gの磁性トナーを100mlポリコップにいれ、50℃で10日間放置した後に目視で判定した。

ランク5…変化なし

ランク4…凝集体があるが、すぐにほぐれる

ランク3…ほぐれにくい

ランク2…流動性なし

ランク1…明白なケーキング

【0163】・画像濃度

ベタ黒画像濃度(エッジ効果のない部分の最大画像濃度)Macbeth RD918(マクベス社)にて測定した。

【0164】・トナーにおけるワックス分散性の評価

トナーを偏光板を取り付けた光学顕微鏡を用いて低倍率(例えば、30~100倍)で観察し、約500個のトナー粒子当りでトナーから遊離しているワックス粒子の存在を示す輝点の数を測定した。

ランク5…偏光板を通して輝点なし

ランク4…1~10個の輝点

ランク3…11~20個の輝点

ランク2…21~30個の輝点

ランク1…31個以上の輝点がある

【0165】・粉碎性の評価

単位時間当りに重量平均径7.5 μm に粉碎できた比較例1のトナー原材料の混練物重量をもとにして相対評価した。

30 ランク5…1.2倍以上粉碎でき、かつ重量平均径10 μm 以上の粒子が20~30%

ランク4…1.2倍以上粉碎でき、かつ重量平均径10 μm 以上の粒子が31%以上

ランク3…比較例1と同等

ランク2…比較例1より10~20%少ない量しか粉碎できない

ランク3…比較例1より21%以上少ない量しか粉碎できない

【0166】

40 【表4】

	結着樹脂	トナー混練時 添加ワックス	式(1) 計算値	ワックス 分散性	定着性		耐ホット オフセット	トナーの 保存性	画像濃度変化		粉砕性
					ベリ黒 (D=1.2)	ハーフトーン (D=0.8)			初期	耐久後	
実施例1	(1)	-	-	ワックス5	ワックス5	ワックス4	ワックス5	ワックス5	1.40	1.40	ワックス5
実施例2	(1)	L-3: 3重量部	87	ワックス4	ワックス5	ワックス5	ワックス4	ワックス5	1.42	1.37	ワックス4
実施例3	(2)	-	87	ワックス5	ワックス5	ワックス5	ワックス4	ワックス4	1.41	1.40	ワックス5
実施例4	(2)	H-1: 3重量部	87	ワックス4	ワックス5	ワックス5	ワックス5	ワックス4	1.38	1.38	ワックス4
実施例5	(3)	-	87	ワックス5	ワックス5	ワックス5	ワックス5	ワックス5	1.42	1.44	ワックス5
実施例6	(4)	-	-	ワックス4	ワックス4	ワックス4	ワックス5	ワックス5	1.40	1.42	ワックス5
実施例7	(4)	L-2: 1重量部	122	ワックス4	ワックス5	ワックス4	ワックス5	ワックス4	1.45	1.40	ワックス4
実施例8	(5)	-	116	ワックス5	ワックス5	ワックス4	ワックス5	ワックス5	1.43	1.44	ワックス5
実施例9	(6)	-	78	ワックス4	ワックス5	ワックス5	ワックス3	ワックス5	1.39	1.45	ワックス5
実施例10	(7)	-	91	ワックス4	ワックス5	ワックス5	ワックス5	ワックス4	1.46	1.42	ワックス5
実施例11	(8)	-	94	ワックス4	ワックス5	ワックス5	ワックス4	ワックス5	1.44	1.45	ワックス5
比較例1	比較用1	-	-	ワックス3	ワックス2	ワックス1	ワックス3	ワックス3	1.30	1.15	ワックス3
比較例2	比較用1	H-3: 2重量部	138	ワックス3	-	ワックス1	ワックス3	ワックス2	1.08	1.12	ワックス2
比較例3	比較用1	L-1: 1重量部	66	ワックス2	-	ワックス2	ワックス2	ワックス1	0.95	0.88	ワックス2
比較例4	比較用2	-	87	ワックス1	-	ワックス2	ワックス1	ワックス1	0.80	0.85	ワックス3

【0167】

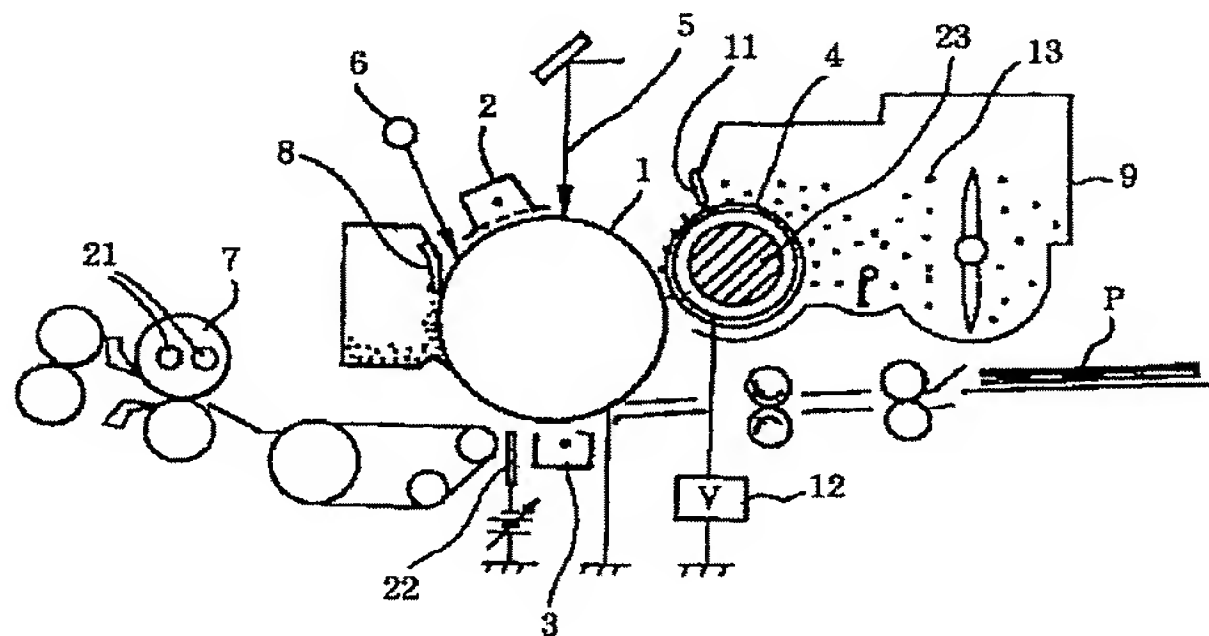
【発明の効果】本発明のトナーは、ワックスが結着樹脂中に均一に分散されており、粉砕性が良好で、定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性及び多数枚耐久性等に優れているものである。

*【図面の簡単な説明】

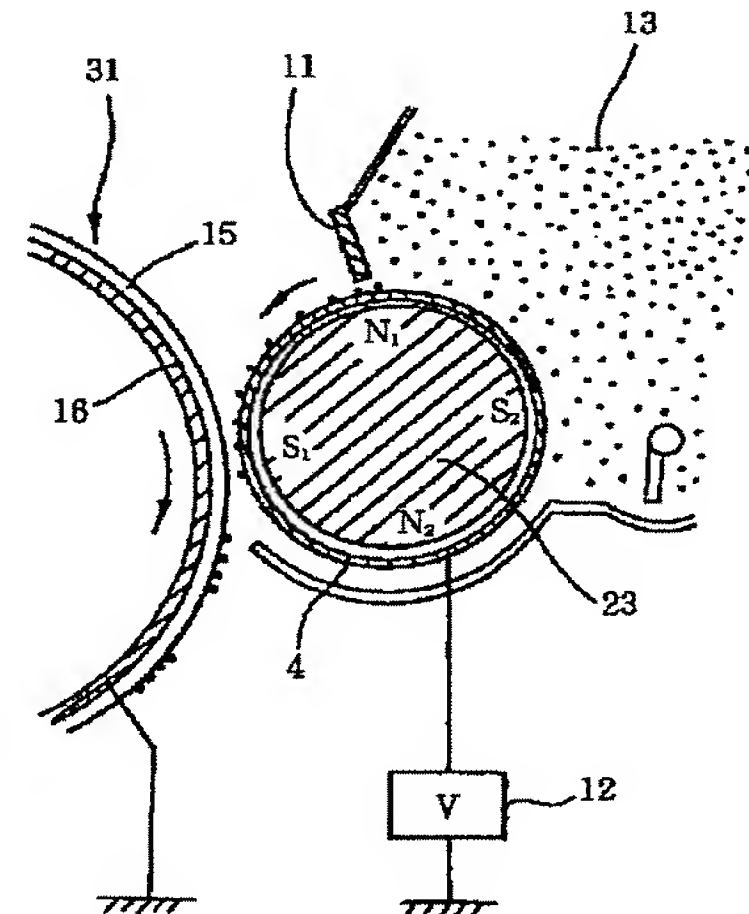
【図1】本発明のトナーが適用し得る画像形成装置の一例を示す説明図である。

【図2】図1に示す画像形成装置の現像部の拡大図を示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 溝尾 祐一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

